

Ueber die Einwirkung
von
Para- und Ortho-Nitrobenzoylacetessigester
auf
Phenylhydrazin.

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doctorwürde
bei der
hohen philosophischen Facultät
der
Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen
vorgelegt von
Friedrich Jödicke
aus Stockholm.

ERLANGEN.
Druck der Universitäts-Buchdruckerei von Junge & Sohn.
1887.



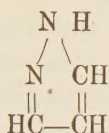
Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546422_0194

Nachstehende Arbeit wurde im hiesigen Universitätslaboratorium ausgeführt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinen hochverehrten Lehrern, Herrn Prof. Dr. Emil Fischer und Herrn Prof. Dr. Otto Fischer, sowie Herrn Privatdocenten Dr. Ludwig Knorr, auf dessen Veranlassung vorliegende Arbeit entstand, für ihre liebenswürdige Unterstützung in Rath und That während meiner Studienzeit meinen innigsten Dank auszusprechen.

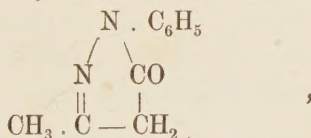
Unter dem Namen „Pyrazolderivate“ fasst Knorr¹⁾ eine Körperklasse zusammen, die sich vom Pyrazolkern $N_2C_3H_4$



ableitet.

Das Pyrazol stellt ein Pyrrol dar, in welchem eine Methingruppe durch Stickstoff ersetzt ist; steht also in derselben Beziehung zum Pyrrol, wie Pyridin zum Benzol.

Sauerstoffhaltige Pyrazolderivate entstehen nach Knorr bei der Einwirkung von β -Ketonsäuren und Säuren der Acrylsäurereihe auf primäre Hydazine. So z. B. entsteht bei der Einwirkung des Acetessigesters auf Phenylhydrazin ein Pyrazolderivat der Formel

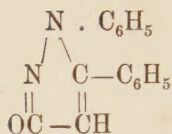


das (1) Phenyl (3) methyl (5) pyrazolon²⁾.

Die Einwirkung der Zimmtsäure auf das Phenylhydrazin führt zu dem (1.5) Diphenyl (3) pyrazolon der Formel

1) Annalen 238 p. 137.

2) vide Nomenclatur der Pyrazolabkömmlinge Annalen 238 pag. 144.



Sauerstofffreie Pyrazolderivate erhielt Knorr nach 2 Methoden:

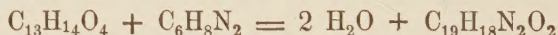
1) Durch Einwirkung von β -Diketonen auf primäre Hydrazine.

2) Durch Einwirkung von ungesättigten Ketonen auf primäre Hydrazine.

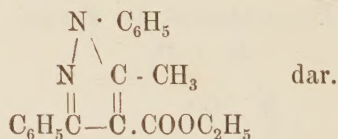
Bei letzterer Reaction entstehen oft in vorwiegender Menge die entsprechenden Pyrazolinderivate ¹⁾).

Die erstere von beiden Methoden wurde von Knorr und Blank ²⁾ an der Einwirkung des Benzoylacetesters auf Phenylhydrazin zuerst näher studirt.

Diese Körper treten im Sinne der folgenden Gleichung zusammen:



Das Reactionsproduct stellt nach neueren Untersuchungen von Knorr ³⁾ den Diphenylmethylpyrazolcarbonsäureester der Formel

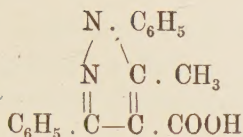


Durch Verseifung und Kohlendioxydabspaltung konnten daraus die Diphenylmethylpyrazolcarbonsäure

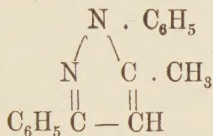
1) Annalen 238 pag. 144.

2) Ber. d. d. chem. Ges. XVIII, pag. 311.

3) Ber. d. d. chem. Ges. XXI, Heft 6.



und das Diphenylmethylpyrazol



erhalten werden.

An Letzterem wurde eine charakteristische Reaction beobachtet, welche Knorr die Pyrazolreaction genannt hat, da sie allen Pyrazolderivaten zuzukommen scheint und leicht zur Erkennung der Körper dieser Klasse dienen kann.

Behandelt man das Diphenylmethylpyrazol nämlich mit metallischem Natrium und siedendem Alkohol, so verwandelt es sich in eine wasserstoffreichere Base, das Diphenylmethylpyrazolin, das sich unter dem Einflusse saurer Oxydationsmittel in einen unbeständigen violettrothen Farbstoff verwandelt.

Ich habe es auf Veranlassung des Hrn. Dr. Knorr übernommen, die Einwirkungsproducte des p- und o-Nitrobenzoylacetessigesters auf das Phenylhydrazin zu untersuchen, von denen die o-Amidodiphenylmethylparazolcarbonsäure ein besonderes Interesse verdient, da sie spontan in ihr inneres Anhydrid, ein Derivat des Hydrocarbostyrils, übergeht, so dass auch in diesem complicirten Falle die v. Baeyersche Regel über die innere Anhydridbildung der aromatischen o-Amidosäuren Bestätigung findet.

Im Folgenden gebe ich die experimentellen Resultate meiner Untersuchung:

Para-Reihe.

Da mir kein p-Nitrobenzoylacetessigester zur Verfügung stand, musste ich mir denselben erst bereiten, und zwar ging ich vom p-Nitrotolnol aus. Letzteres wurde nach der Methode von Michael und Norton¹⁾ mittelst Kaliumpermanganat zu p-Nitrobenzoësäure oxydirt. Man brachte zu diesem Zweck in einem mit Rückflusskühler versehenen Rundkolben 5 l. Wasser, in welchem 150 gr Kaliumpermanganat gelöst waren, zum Kochen und fügte dann 50 gr p-Nitrotolnol zu. Nach 2—3 Stunden war die Oxydation beendet. Nach dem Abfiltriren des ausgeschiedenen Braunsteins und Eindampfen des Filtrats, wobei sich auch nicht angegriffenes Nitrotolnol verflüchtigte, wurde die p-Nitrobenzoësäure mit Salzsäure gefällt, welche, getrocknet, den bekannten Schmelzpunkt 240° zeigte. Diese wurde nun nach dem allgemein üblichen Verfahren mit der berechneten Menge Phosphorpentachlorid in das Säurechlorid übergeführt. Das Gemisch verflüssigte sich, und es wurde zur Beförderung der Reaktion noch einige Zeit auf dem Wasserbade erhitzt. Hierauf wurde erst das gebildete Phosphoroxychlorid und später das p-Nitrobenzoylchlorid im Vacuum abdestillirt. Bei 170° und 34 mm

1) Ber. d. d. chem. Ges. X, 580.

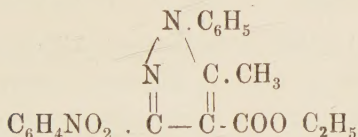
Druck ging das Letztere constant über und erstarrte in der Vorlage zu gelblich gefärbten Nadeln. Das Chlorid liess man nun in berechneter Menge auf Natracetessigester einwirken.

Letzterer wurde in der Weise genommen, dass man zu in Aether gelöstem Acetessigester Natriumdraht zufügte. Es erfolgte eine stürmische Reaction, und man musste kühlen, um das Verdampfen des Aethers zu verhüten. Hat die Wasserstoff-Entwicklung nachgelassen, so schüttelt man tüchtig durcheinander und lässt einige Stunden stehen.

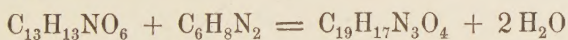
Zu diesem in Aether suspendirten Natracetessigester gibt man vorsichtig die ätherische Lösung des p-Nitrobenzoylchlorids. Es scheidet sich Chlornatrium aus, das man nach 12-stündigem Stehen abfiltrirt.

Nach dem Abtreiben des Aethers bleibt der p-Nitrobenzoylacetessigester als ein rothbraun gefärbtes Oel zurück.

p-Nitrodiphenylmethylpyrazolcarbonsäureester.



Dieser Ester entsteht beim Vermischen äquivalenter Mengen von p-Nitrobenzoylacetessigester und Phenylhydrazin nach der Gleichung:



Die Ausführung der Operation kann in derselben Weise geschehen, wie es Knorr und Blank für die Darstellung des Methylidiphenylpyrazolcarbonsäureesters beschrieben haben.

Zweckmässiger verfährt man in der Weise, dass man die Componenten in Eisessig-Lösung mischt und durch

mehrständiges Erwärmen auf dem Wasserbade die Vereinigung bewirkt.

Der gebildete p-Nitrodiphenylmethylpyrazolcarbonsäure-ester krystallisirt dann aus der Eisessig-Lösung nach einiger Zeit in wohlausgebildeten, schwach gelb gefärbten Krystallen, welche man filtrirt und zuerst mit starker Essigsäure, dann mit Wasser wäscht. Ein Mal aus Alkohol umkrystallisirt zeigten sie den Schmelzpunkt 128° und gaben bei der Elementaranalyse die auf die Formel $C_{19}H_{17}N_3O_4$ stimmenden Zahlen.

Bei 110° getrocknet gaben 0,1404 gr Substanz

0,3325 gr CO_2 und 0,0653 gr H_2O

Berechnet:

Gefunden:

C 64,95%

C 64,58%

H 4,84%

H 5,26%

0,3286 gr Substanz gaben bei 19° und 743 mm Druck
36,5 ccm N

Berechnet:

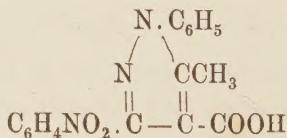
Gefunden:

N 11,96%

N 12,48%

Der Ester ist unlöslich in Wasser, Alkali und verdünnten Säuren, löslich in heissem Alkohol, Aether, Chloroform und Eisessig. Er zeigt ein ausgezeichnetes Krystallisationsvermögen.

Durch Verseifung geht er glatt in die p-Nitrodiphenylmethylpyrazolcarbonsäure über.



Ich zog die Verseifung mit englischer Schwefelsäure der mit alkoholischem Kali vor, da bei letzterer Verseifung zu viel harzige Nebenproducte erzeugt wurden, die der

Säure sehr energisch anhafteten und in Folge dessen die Säure sehr schwer rein weiss darstellen liessen.

Der Ester wurde mit viel überschüssiger conc. Schwefelsäure auf dem Wasserbade erwärmt bis eine durch Wasser gefällte Probe sich klar in Alkali löste. Ist dies der Fall, so giesst man am besten die Schwefelsäure in dünnem Strahle in Wasser, wobei man die Säure als weissen Niederschlag erhält, der nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol in Form irisirender Blättchen vom Schmelzpunkt 202° gewonnen wird. Ein so gereinigtes Präparat, das bei 110° getrocknet wurde, gab bei der Analyse folgende Zahlen:

- I) 0,1546 gr Subst. gaben 0,3606 gr CO_2 und 0,06325 gr H_2O
 II) 0,107 " " " 0,249 " " " 0,046 " "
 III) 0,16035 " " " 0,3734 " " " 0,0668 " "

Berechnet für $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_4$: Gefunden:

	I.	II.	III.
C = 63,15%	63,60%	63,46%	63,50%
H 4,02%	4,54%	4,78%	4,62%

I) 0,19475 gr Substanz gaben bei 20° und 746 mm Druck 22 ccm N

II) 0,2975 gr Substanz gaben bei 22° und 744 mm Druck 35,4 ccm N

Berechnet:

Gefunden:

	I.	II.
N 13,00%	N 12,72%	13,18%

Die Säure löst sich leicht in Alkali, Aether, Chloroform und krystallisirt aus verd. Alkohol in hübschen Blättchen. Sie löst sich ferner in conc. Säuren und wird daraus durch Wasser gefällt; in Wasser und verdünnten Säuren ist sie unlöslich.

Die Alkalisalze sind in Wasser leicht löslich und wer-

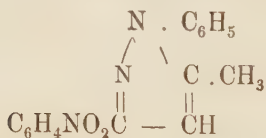
den aus dieser Lösung durch Zusatz von starker Alkalilauge in Form feiner Nadeln ausgefällt.

Durch Auflösen in Ammoniak und Wegkochen des Ammoniak-Ueberschusses erhält man das Ammoniumsalz, aus welchem durch Umsetzung die Salze der Erkalkali- und Schwermetalle als weisse krystallinische Niederschläge erhalten werden können.

Ueber den Schmelzpunkt erhitzt gibt die Säure ein Molekül CO_2 ab und geht dabei in das p-Nitrodiphenylmethylpyrazol über.

Reduzirende Mittel verwandeln die Säure in die entsprechende Amidosäure.

p-Nitrodiphenylmethylparazol.



Das p-Nitrodiphenylmethylpyrazol wird beim Erhitzen der p-Nitrodiphenylmethylpyrazolcarbonsäure gewonnen; es destillirt bei vermindertem Drucke als dickes, schwach gelb gefärbtes Oel, das nicht zum Erstarren gebracht werden konnte, über. Dasselbe wurde direkt analysirt und zeigte dabei die Zusammensetzung $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_2$

Berechnet:	Gefunden:
C 68,80%	68,76%
H 4,65%	5,06%

Es wurden 0,2555 gr Substanz in Anwendung gebracht, die 0,64425 gr CO_2 und 0,1165 gr H_2O gaben.

Das p-Nitrodiphenylmethylpyrazol ist eine schwache Base, deren Salze durch Wasser zerlegt werden. Beim Versetzen der salzsauren Lösung mit Platinchlorid gewinnt man das Chloroplatinat der Base in feinen Nadeln. Im

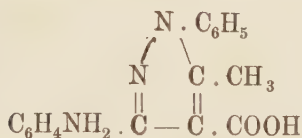
Exsiccator über Kalistückchen getrocknet gaben 0,165 gr Substanz 0,0315 gr Platin.

Berechnet für $(C_{16}H_{13}N_3O_2HCl)_2PtCl_4$: Gefunden:
 Pt = 20,06% 19,09%

Die Base zeigt die Pyrazolreaction in ausgezeichneter Weise. Sie liefert bei der Reduktion mit Natrium in siedendem Alkohol eine wasserstoffreichere Base, welche durch Oxydationsmittel in einen unbeständigen rothen Farbstoff verwandelt wird.

Dieselbe Reaktion zeigt auch der Carbonsäureester der Base sehr schön, während ich bei der Reduktion der Carbonsäure nur eine schwache Farbenreaktion erhielt.

p-Amidodiphenylmethylpyrazolcarbonsäure.



Die p-Nitrodiphenylmethylpyrazolcarbonsäure löst sich in heisser Zinnchlorürlösung unter lebhafter Reaktion. Nach dem Verdünnen mit viel Wasser wurde das Zinn mittelst Schwefelwasserstoff ausgefällt, das Filtrat vom Schwefelzinn auf ein geringes Volumen eingedampft und durch genaue Neutralisation mit Alkali oder durch Versetzen mit Natriumacetat die Amidosäure in weissen krystallinischen Flocken ausgefällt, die den Schmelzpunkt 251° und die Zusammensetzung $C_{17}H_{15}N_3O_2$ besitzen.

0,08725 gr Subst. gaben 0,2255 gr CO_2 und 0,0465 gr H_2O

Berechnet:	Gefunden:
C 69,62%	70,48%
H 5,11%	5,30%

Wegen Mangel an Material konnte leider die Analyse nicht wiederholt werden.

Die p-Amidodiphenylmethylpyrazolcarbonsäure löst sich in Alkali und in Säuren; sie ist unlöslich in Wasser und leicht löslich in Aether und Alkohol.

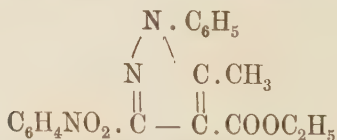
Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt gibt sie lebhaft Kohlendioxyd ab und verwandelt sich in ein dickes Oel, das wahrscheinlich das p-Amidodiphenylmethylpyrazol darstellt.

Ortho-Reihe.

Ich musste mir zunächst o-Nitrobenzoylacetessigester darstellen, was in derselben Weise geschah, wie ich es in der Para-Reihe beschrieben habe mit dem kleinen Unterschied, dass ich das o-Nitrobenzoylchlorid, das sich beim Destilliren explosionsartig zersetzt, nach dem Abdestilliren des Phosphoroxychlorids in vacuo direkt mit absolutem Aether aufnahm. Nach dem Filtriren der ätherischen Lösung liess ich es in analoger Weise wie in der p-Reihe auf Natracetessigester einwirken.

Der o-Nitrobenzoylacetessigester bleibt nach dem Abdestilliren des Aethers als dunkelbraun gefärbtes Oel zurück.

o-Nitrodiphenylmethylpyrazolcarbonsäureester.



Zur Darstellung dieses Körpers vermischt man Phenylhydrazin und o-Nitrobenzoylacetessigester in Eisessig-Lösung und erwärmt das Gemisch mehrere Stunden auf dem Wasserbade. Der Ester scheidet sich nach einiger Zeit in gelbgefärbten Krystallen aus der Eisessiglösung aus und wird am besten aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Ich

erhielt so hübsche Blättchen, welche den Schmelzpunkt 146° und die Zusammensetzung $C_{19}H_{17}N_3O_4$ zeigten.

Bei 110° getrocknet gaben 0,15215 gr Substanz 0,3608 gr CO_2 und 0,0719 gr H_2O .

Berechnet:	Gefunden:
C 64,95%	64,67%
H 4,84%	5,25%

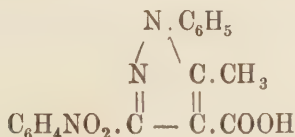
- I) 0,10775 gr Subst. gaben bei 13° u. 734 mm Druck 11,6 ccm N
 II) 0,3756 " " " " 10° " 732 " " 38,5 " "

Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
N 11,96%	12,27%	11,82%

Der Ester besitzt dieselben Eigenschaften wie sein Isomeres aus der Para-Reihe. Er ist unlöslich in Wasser, Alkali und verdünnten Säuren; löslich in Chloroform, heissem Alkohol, Aether und starken Säuren und wird aus diesen Lösungen durch Wasser ausgefällt.

Beim längeren Erwärmen mit starken Säuren wird der Ester glatt verseift.

o-Nitrodiphenylmethylpyrazolcarbonsäure.



Man gewinnt diese Säure durch mehrstündiges Erwärmen des Esters mit conc. Schwefelsäure auf dem Wasserbade.

Die einmal aus Alkohol umkrystallisirte Säure schmolz bei 218° unter lebhafter CO_2 -Abgabe und gab bei der Analyse die auf die Formel $C_{17}H_{13}N_3O_4$ stimmenden Zahlen.

Bei 110° getrocknet gaben 0,1633 gr Sustanz

0,378 gr CO_2 und 0,1633 gr H_2O .

Berechnet:

C 63,15%

H 4,02%

Gefunden:

63,12%

4,60%

0,1882 gr Subst. gaben bei 20° u. 744 mm Druck 21,5 ccm N

Berechnet:

N 13,00%

Gefunden:

13,08%

Die Säure löst sich leicht in Alkali, Aether, heissem Alkohol, Chloroform und Eisessig. Sie wird auch von conc. Säuren aufgenommen und daraus durch Wasser wieder ausgefällt. Sie bildet Salze von der Zusammensetzung $C_{17}N_3O_4H_{12}M^1$.

Das Ammoniumsalz wird durch Auflösen in Ammoniak und Wegkochen des Ammoniak-Ueberschusses gewonnen; bei längerem Kochen zerfällt es unter Ausscheidung der Säure.

Durch Umsetzung des Ammoniumsalzes werden die Salze der Schwermetalle als weisse, schwerlösliche Niederschläge erhalten.

Das Silbersalz ist lichtbeständig und zersetzt sich beim Erhitzen, indem es die Pyrazolbase abgibt, die mit stark rusender Flamme brennt.

Bei 110° getrocknet gaben 0,211 gr Substanz

0,05498 gr. Ag.

Berechnet für $C_{17}H_{12}N_3O_4$ Ag.:

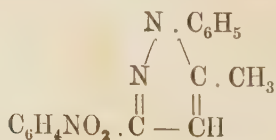
Ag. = 25,11%

Gefunden:

26,06%

Beim Erhitzen des Silbersalzes mit Jodäthyl im Rohr auf 130° wird der o-Nitrodiphenylmethylpyrazolcarbon säureester zurückgebildet.

o-Nitrodiphenylmethylpyrazol.



Wird die o-Nitrodiphenylmethylpyrazolcarbonsäure über ihren Schmelzpunkt erhitzt, so verliert sie ein Molekül Kohlendioxyd und verwandelt sich in ein dickes, schwerflüchtiges Oel, das bei 70 mm Druck und bei 285° unzersetzt destillirt.

Die destillirte Base erstarrt sehr schwer; beim Auflösen in verd. heissem Alkohol dagegen krystallisirt sie in Form irisirender Blättchen beim Erkalten aus, die bei 95° schmelzen und die Zusammensetzung $C_{16}H_{13}N_3O$ besitzen.

0,1975 gr Subst. gaben 0,49275 gr CO_2 und 0,08975 gr H_2O

Berechnet:	Gefunden:
C 68,80%	68,04%
H 4,65%	5,04%

Die Base scheint in mehreren Krystallformen zu krystallisiren. Bei längerem Stehen unter verd. Alkohol verwandelten sich die Blättchen, einmal in feine Nadelchen, ein anderes Mal in derbe Prismen, welche bei 105°, also 10° höher als die Blättchen, schmolzen. Das o-Nitrodiphenylmethylpyrazol ist eine schwache Base, seine Salze werden durch Wasser zerlegt.

In salzsaurer Lösung gibt es mit Platinchlorid ein Chloroplatinat, das aus Salzsäure in derben orangerothern Krystallen krystallisirt, den Schmelzpunkt 198° und die Zusammensetzung $(C_{16}H_{13}N_3OHCl)_2PtCl_4$ besitzt.

Im Exsiccator über Kalistückchen getrocknet gaben 0,2045 gr Substanz 0,0395 gr Pt.

Berechnet:	Gefunden:
Pt. 20,06%	19,32%

Die Base zeigt ebenso wie ihr Carbonsäureester die oben beschriebene Pyrazolreaktion in ausgezeichneter Weise.

Anhydrid der o-Amidodiphenylmethylpyrazolcarbonsäure.

Die Reduktion der o-Nitrodiphenylmethylpyrazolcarbonsäure mit sauren Reduktionsmitteln, wie Zinnchlorür,

führte nicht, wie in der Para-Reihe, zur entsprechenden Amidosäure, sondern zu einem Anhydrid derselben, das durch die Unlöslichkeit in Alkalien und Säuren und seine grosse Beständigkeit charakterisirt ist.

Bei der Reduktion der o-Nitrodiphenylmethylpyrazolcarbonsäure durch alkalische Reduktionsmittel, wie $\text{FeSO}_4 + \text{Ba(OH)}_2$, alkoholisches Schwefelammonium, Zinkstaub + Natronlauge, erhielt ich wohl eine alkalische Lösung der o-Amidodiphenylmethylpyrazolcarbonsäure, die beim Ansäuern aber sofort das in Alkalien unlösliche Anhydrid fallen liess.

Die Amidosäure scheint also im freien Zustande nicht beständig zu sein, sondern spontan in ihr inneres Anhydrid überzugehen.

Zur Darstellung des Anhydrids reduzirt man die o-Nitrodiphenylmethylpyrazolcarbonsäure zweckmässig durch Kochen mit conc. Zinnchlorürlösung.

Beim Eingiessen der Zinnchlorürlösung in Wasser scheidet sich das Anhydrid in weissen krystallinischen Flocken aus, die nach dem Auswaschen mit Wasser zweckmässig in Alkohol gelöst und durch Schwefelwasserstoff vom Zinn befreit werden. Aus dem alkoholischen Filtrat vom Schwefelzinn erhält man nach dem Einengen desselben auf dem Wassesbade das Anhydrid in Form feiner Nadeln, die nach einmaligem Umkrystallisiren aus verd. Alkohol oder Eisessig den Schmelzpunkt 261° und die Zusammensetzung $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}$ zeigten.

Bei 110° getrocknet gaben:

- | | | | | |
|----|--------------------|-------------------------|-----|--------------------------------|
| 1) | 0,1129 gr Substanz | 0,3078 gr CO_2 | und | 0,0532 gr H_2O |
| 2) | 0,14675 „ | 0,4018 „ | „ | 0,066 „ |

Berechnet:

Gefunden:

I. II.

C 74,18%

74,35% 74,67%

H 4,72%

5,25% 4,99%

0,052 gr Subst. gaben bei 13° und 733 mm Druck 7 ccm N.

Berechnet:

Gefunden:

N 15,25%

15,47%.

Zur Gewinnung des Anhydrids eignet sich ebenso gut der o-Nitrodiphenylmethylpyrazolcarbonsäureester und selbst die letzten Mutterlaugen desselben, aus denen durch Krystallisiren kein Ester mehr zu gewinnen ist.

Das Anhydrid ist unlöslich in Wasser, Alkali und verd. Säuren; es löst sich in starken Säuren auf und wird aus dieser Lösung durch Wasser unverändert ausgeschieden.

Beim Kochen mit conc. Schwefelsäure und Salpetersäure wird es in noch nicht näher untersuchte Säuren verwandelt.

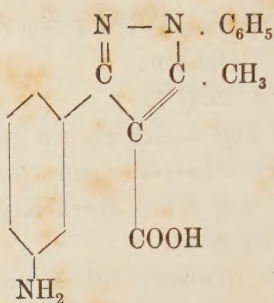
In Alkohol, Chloroform und Eisessig ist das Anhydrid leicht, in Aether schwerlöslich. Es zeichnet sich durch seine Beständigkeit aus, beim vorsichtigen Erhitzen destillirt es fast ganz unzersetzt.

Bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol wird das Anhydrid in einen wasserstoffreicheren Körper verwandelt, dessen Lösungen sich auf Zusatz eines sauren Oxydationsmittels tief grün färben.

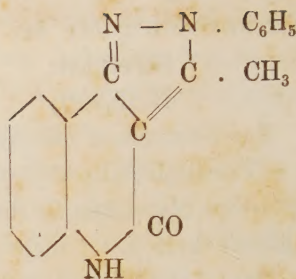
Zum Schlusse möchte ich noch einmal auf den charakteristischen Unterschied beider Reihen hinweisen.

Während ich nämlich bei der Reduktion der p-Nitrodiphenylmethylpyrazolcarbonsäure eine beständige p-Amidosäure erhalten konnte, gelang mir die Isolirung der o-Amidodiphenylmethylpyrazolcarbonsäure nicht, indem dieselbe beim Ansäuern ihrer alkalischen Lösung sofort in ihr inneres Anhydrid übergeht, das als ein Derivat des Hydrocarbostyrils anzusehen ist.

Die Constitution beider Körper lässt sich durch folgendes Schema veranschaulichen:



p-Amidodiphenylmethyl-
pyrazolcarbonsäure.



Anhydrid der o-Amidodiphenyl-
methylpyrazolcarbonsäure.